

Available online at www.sciencedirect.com**SciVerse ScienceDirect**

Procedia Engineering 27 (2012) 1156 – 1161

**Procedia
Engineering**www.elsevier.com/locate/procedia

2011 Chinese Materials Conference

Microstructure and room-temperature mechanical properties of Nb/Nb₅Si₃ alloys fabricated by spark plasma sintering

Yongming Fu, Wei Liu, Wei Zong, Jiangbo Sha *

School of Material Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China

Abstract

Using pure Nb and Nb₅Si₃ metal powder as raw material, Nb/Nb₅Si₃ alloys with three different proportions (90:10, 70:30 and 50:50) were fabricated by spark plasma sintering (SPS). The microstructures, relative densities, and room-temperature mechanical properties of the three SPS Nb/Nb₅Si₃ alloys were investigated. It is revealed that the synthesized alloys are composed of two phases of Nb and Nb₅Si₃. The volume fraction of Nb and Nb₅Si₃ in the synthesized alloys is in line with the original ratio, indicating that the volume fraction ratio of Nb to Nb₅Si₃ is able to be precisely controlled. The SPS Nb/Nb₅Si₃ alloys are nearly fully dense and their relative densities are above 99.66%. With an increasing volume fraction of Nb₅Si₃, the room-temperature hardness of the bulk SPS alloys increased, meanwhile, the fracture toughness decreased with a little amplitude. The SPS alloy with a Nb/Nb₅Si₃ volume fraction ratio of 50:50 has the highest hardness of Hv879.6, and that with a Nb/Nb₅Si₃ volume fraction ratio of 90:10 has the highest fracture toughness of 6.9MPa·m^{1/2}.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society. Open access under [CC BY-NC-ND license](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Keywords: Spark plasma sintering; Nb/ Nb₅Si₃ alloys; microstructure; room-temperature mechanical properties

放电等离子烧结 Nb/Nb₅Si₃ 两相合金组织和室温力学性能的研究

符永明, 刘伟, 宗伟, 沙江波*

北京航空航天大学材料科学与工程学院 100191

摘要

使用纯 Nb 和 Nb₅Si₃ 金属粉末作为原材料, 通过放电等离子烧结的方法制备得到了 3 种不同相体积配比的 Nb/Nb₅Si₃ 两相合金(分别为 90:10, 70:30 和 50:50), 研究了不同配比烧结合金的微观组织、相对密度和室温力学性能。结果表明: 烧结后的合金由 Nb 和 Nb₅Si₃ 两相组成, 合金中 Nb 和 Nb₅Si₃ 两相的体积分数符合原始配比, 表明合金中 Nb 和 Nb₅Si₃ 两相的比例得到了精确地控制。3 种不同配比放电等离子烧结合金的相对密度值均在 99.66% 以上。随着烧结合金中 Nb₅Si₃ 相体积分数的增加, 合金的显微硬度值不断增大, 断裂韧性值略微减小。烧结合金中, Nb/Nb₅Si₃ 相配比为 50:50 合金的硬度值最大, 为 Hv879.6, 90:10 配比合金的断裂韧性值最高, 为 6.9MPa·m^{1/2}。

*Corresponding author. Tel.: +86-10-82315989; fax: +86-10-82338200.

E-mail address: jbsaha@buaa.edu.cn.

关键词：放电等离子烧结；Nb/Nb₅Si₃两相合金；显微组织；室温力学性能。

1. 前言

航空航天技术的发展，要求航空发动机具有更大的推重比和更高的工作效率，这对航空发动机热端部件材料的要求也越来越高。目前普遍使用的Ni基单晶高温合金的使用温度已达到了该合金的承温极限，因此研制出一种新型航空发动机用高温结构金属材料任务迫在眉睫^[1]。Nb-Si基高温合金由于其具有优异的高温强度，高熔点，适中的密度，一定的室温韧性和较好的组织稳定性而备受人们关注^[2-4]。目前对于Nb-Si基高温合金的研究主要集中在Nb/Nb₅Si₃两相复合材料上^[2-4]。金属间化合物Nb₅Si₃具有良好的高温强度，同时Nb具有优异的室温韧性，因此由脆性的Nb₅Si₃金属间化合物和韧性的Nb组成的Nb/Nb₅Si₃两相复合材料表现出良好的综合力学性能，有望替代Ni基高温合金成为航空发动机热端部件的候选材料之一。

目前，使用Nb和Si作为原材料，通过非自耗电弧熔炼或定向凝固的方法原位生成Nb/Nb₅Si₃两相复合材料是制备Nb-Si基高温合金的常用方法^[5-10]。然而，该方法存在着许多的不足，如能耗高、周期长，工序多^[11]，而且制备得到的合金组织中容易产生粗大的硅化物相以及裂纹、孔洞等宏观和微观缺陷^[9,10]，从而影响了合金的力学性能。另一方面，使用Nb和Si粉末原位生成Nb/Nb₅Si₃两相复合材料，不易精确控制合金中Nb和Nb₅Si₃的两相比例而且容易生成合金中并不需要的Nb₃Si相。放电等离子烧结(spark plasma sintering, 简称SPS)是近些年来倍受重视的一种材料加工新技术^[12]，该方法可以在较短的烧结时间和较低的烧结温度下制备出性能优良的高致密度材料。

为了精确控制合金中Nb和Nb₅Si₃的两相比例并制备得到高致密的Nb-Si基高温合金，本文采用了Nb₅Si₃和纯Nb金属粉末作为原材料，通过放电等离子烧结的方法制备得到了3种不同配比的Nb/Nb₅Si₃两相合金，分析了球磨混合后Nb/Nb₅Si₃混合粉末的相组成和显微形貌，并对不同配比烧结合金的显微组织、相对密度和室温力学性能进行了研究。

2. 实验方法

本实验采用了高纯的Nb金属粉末(99.46%, ~100目)和Nb₅Si₃粉末(99.8%, ~400目)作为原材料。各原始粉末按照Nb:Nb₅Si₃的体积分数比分别为90:10、70:30、50:50的比例进行配料，配料后放入装有轴承钢珠的高分子球磨罐中，将球磨罐密封后放在高能球磨机下进行球磨混合3h。球磨机的转速为300转/分，混合粉末的质量为60g，球料比为4:1(钢球240g:粉料60g)。装料的过程在氩气手套箱中进行操作，以保证粉末的球磨混合过程在氩气气氛下进行。

将球磨混合3h的混合粉末放入Φ30mm石墨磨具中，在日本SPS-1050型放电等离子烧结炉中进行烧结，升温速度为120℃/min，烧结温度1350℃。在烧结过程中施加50MPa的轴向压力，保温时间5min，烧结完成后随炉冷却取出试样。

用Rigaku D/Max 2200PC型X-ray衍射分析仪分析了放电烧结合金的相组成。采用配备了背散射探头和能谱的Quanta 200F场发射环境扫描电镜对放电烧结合金的组织和相成分进行了分析。背散射电子(BSE)图片中的各相尺寸和比例采用图像分析软件Image-Pro Plus 6.0进行分析。放电烧结合金的相对密度值采用阿基米德排水法进行测量。显微硬度用HXZ-1000型数字式硬度计测量，载荷为4.9N，保压时间为15s，每个试样都取10个以上数据平均。采用单边缺口三点弯曲试样测定室温断裂韧性，试样尺寸为3mm×6mm×30mm，用直径为0.2mm的钨丝预制出长度为a的单边缺口(a/w=0.5, w为试样宽度)。三点弯曲试验在SANS微机控制电子万能试验机上进行，跨度S=24mm，加载速率0.1mm/min，加载至裂纹失稳扩展。

3. 结果与讨论

3.1. 球磨混合后Nb/Nb₅Si₃混合粉末的相组成和显微形貌

图1为球磨混合后Nb/Nb₅Si₃混合粉末的X射线衍射图(XRD图)。由图1可知，3种不同配比的Nb/Nb₅Si₃混合粉末XRD图谱中只含有Nb和β-Nb₅Si₃两种特征衍射峰，这表明粉末在球磨混合过程中并没有引入其他杂质或形成新相。由图1还可知，随着混合粉末中Nb₅Si₃粉末配比量的增加，XRD图谱中β-Nb₅Si₃特征衍射峰的强度越来越强，而Nb特征峰的强度越来越弱。这个结果与混合粉末中Nb和Nb₅Si₃两相的体积分数配比规律相符合。

图2为球磨混合后Nb/Nb₅Si₃混合粉末的二次电子扫描图。由图2可知，混合粉末是由尺寸较大的片状Nb和尺寸较小的颗粒状Nb₅Si₃组成且分布比较均匀。此外，随着混合粉末中Nb₅Si₃配比量的增多，混合粉末的整体尺寸呈现减小的趋势。Nb粉末的塑性较好，在球磨混合过程中受到轴承钢球和高分子球磨罐的碰撞而发生了塑性变形，因此Nb粉末呈现出片状分布。而Nb₅Si₃

粉末较脆，经过球磨混合后被破碎，所以呈细小的颗粒状分布。混合粉末中 Nb 和 Nb₅Si₃ 分布均匀说明经过 3h 球磨后 Nb/Nb₅Si₃ 粉末得到了充分混合。

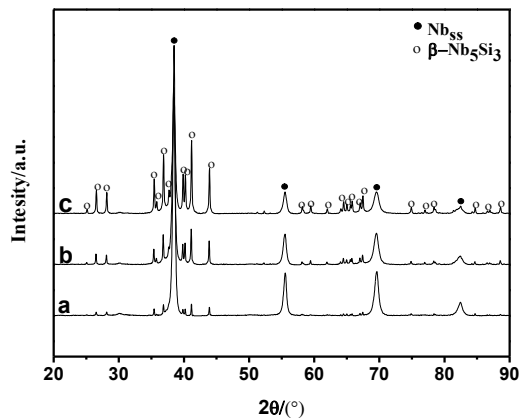


图 1 Nb/Nb₅Si₃ 混合粉末的 X 射线衍射图

Fig.1. XRD patterns of Nb/Nb₅Si₃ mixed powder: (a) 90:10, (b) 70:30, (c) 50:50

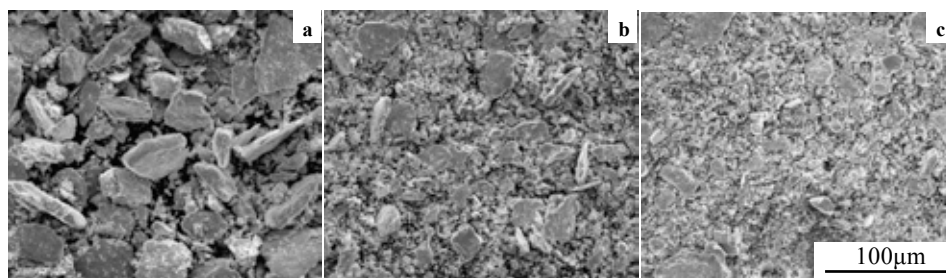


图 2. Nb/Nb₅Si₃ 混合粉末的微观形貌

Fig2. SEM morphologies of Nb/Nb₅Si₃ mixed powder: (a) 90:10, (b) 70:30, (c) 50:50

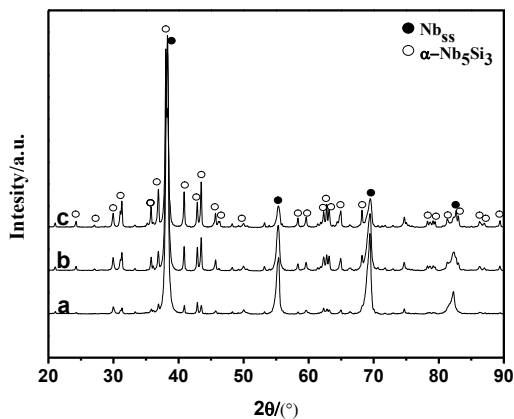


图 3. 放电等离子烧结 Nb/Nb₅Si₃ 两相合金的 X 射线衍射图

Fig3. XRD of Nb/Nb₅Si₃ alloys synthesized by SPS: (a) 90:10, (b) 70:30, (c) 50:50

3.2. 放电等离子烧结 Nb/Nb₅Si₃ 两相合金的相组成和显微组织

图 3 为放电等离子烧结 Nb/Nb₅Si₃ 两相合金的 X 射线衍射图。由图 3 可知，放电等离子烧结后的合金 X 射线衍射图谱中只存在 Nb 和 α -Nb₅Si₃ 两相的特征衍射峰，且 3 种不同配比的合金中两相特征衍射峰的强度与混合粉末中两相特征衍射峰的强度具有相同的规律。这表明 Nb/Nb₅Si₃ 混合粉末在放电等离子烧结过程中并没有生成其他新的相。此外，与图 1 对比可知，混合粉末经过烧结后，Nb₅Si₃ 由高温稳定相 β -Nb₅Si₃ 相转变为了室温稳定相 α -Nb₅Si₃ 相。这是 1350℃ 这个烧结温度处在 Nb₅Si₃ 相的室温稳定区范围内，放电等离子烧结的过程相当于对 Nb₅Si₃ 相进行了短时间的退火处理，从而使 β -Nb₅Si₃ 相转变为了 α -Nb₅Si₃ 相。

图 4 为放电等离子烧结 Nb/Nb₅Si₃ 两相合金的背散射电子扫描图像。由图 4 可知，3 种不同配比烧结合金组织都有 2 种衬度，结合 EDS 能谱分析可知，灰色相为 Nb₅Si₃，白色相为 Nb。因此，烧结后的合金组织由 Nb 和 Nb₅Si₃ 两相组成。由图 4 还可知，随着 Nb₅Si₃ 配比量的增多，Nb₅Si₃ 相由断断续续的网状分布逐渐变为连续分布，同时 Nb 相也由大块状转变为细条状分布。表 1 为 3 种配比烧结合金组织中 Nb 和 Nb₅Si₃ 两相的体积分数。由表 1 可知，a、b、c 3 种配比合金的 Nb 和 Nb₅Si₃ 两相体积分数比分别为 89.97:10.03、67.78:32.22、51.79:48.21，这与 3 种合金的原始配比非常接近，表明采用了 Nb₅Si₃ 和纯 Nb 金属粉末作为原材料，通过放电等离子烧结的方法制备 Nb/Nb₅Si₃ 两相合金能够较精确地控制合金中 Nb 和 Nb₅Si₃ 两相的比例。

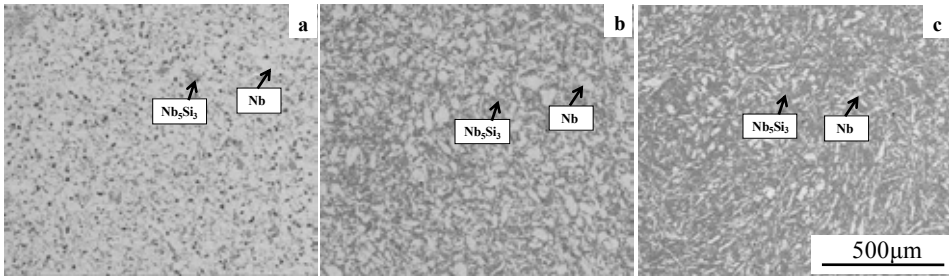


图 4. 放电等离子烧结 Nb/Nb₅Si₃ 两相合金的背散射电子显微形貌

Fig4. BSE Microstructure of Nb/Nb₅Si₃ alloys synthesized by SPS: (a) 90:10, (b) 70:30, (c) 50:50

表 1. 烧结合金组织中 Nb 和 Nb₅Si₃ 两相的体积分数

Table 1. The volume fraction of Nb and Nb₅Si₃ in the microstructure of the SPS alloys: (a) 90:10, (b) 70:30, (c) 50:50

Sample	a	b	c
Nb Volume fraction/%	89.97	67.78	51.79
Nb ₅ Si ₃ Volume fraction/%	10.03	32.22	48.21

3.3. 放电等离子烧结 Nb/Nb₅Si₃ 两相合金的相对密度和室温力学性能

表 2 为放电等离子烧结 Nb/Nb₅Si₃ 两相合金的密度、气孔率和相对密度值。由表 2 可知，放电等离子烧结合金的气孔率均极小，相对密度均在 99.66% 以上，接近 100%，这说明通过 SPS 放电等离子烧结方法制备得到的合金致密度非常高。此外，烧结合金的密度值随着 Nb₅Si₃ 配比量的增加而减小。Nb₅Si₃ 的理论密度为 7.16g/cm³^[13]，Nb 的理论密度为 8.56g/cm³，Nb₅Si₃ 的理论密度低于 Nb 的理论密度，因此随着烧结合金中 Nb₅Si₃ 含量的增加，其密度值不断减小，烧结合金密度值范围处在 7.16~8.56g/cm³ 之间。

表 2. 烧结合金的密度、气孔率和相对密度

Table 2. The density, porosity and relative density of the SPS alloys: (a) 90:10, (b) 70:30, (c) 50:50

Sample	Density/g·cm ⁻³	Porosity/%	Relative Density/%
a	8.1621	0.3381	99.6619
b	7.8998	0.1439	99.8561
c	7.7079	0.2135	99.7865

表 3 为放电等离子烧结 Nb/Nb₅Si₃ 两相合金的显微硬度值和断裂韧性 K_{IC} 值。由表 3 可知，放电等离子烧结后的 a、b、c 合金显微硬度值分别为 Hv386.4、Hv566.8、Hv879.6，它们的断裂韧性值分别为 6.9MPa·m^{1/2}、6.5MPa·m^{1/2}、6.2MPa·m^{1/2}，可见随着 Nb₅Si₃ 体积分数的增加，放电等离子烧结 Nb/Nb₅Si₃ 两相合金的显微硬度大幅增加，而断裂韧性呈小幅减小的趋势，减小的幅度只有 0.3~0.4MPa·m^{1/2}。Nb-Si 基合金中硅化物的强度高，其含量影响着合金的强度^[5]，Nb₅Si₃ 的含量越多，合金的整体强度也就越大。因此随着烧结合金中 Nb₅Si₃ 含量的增加，合金的显微硬度值随之增大。同时 Nb₅Si₃ 又是脆性相，它的韧性低^[14]。因此随着烧结合金中 Nb₅Si₃ 配比量的增加，合金的断裂韧性值呈下降趋势。整体上看，烧结合金的断裂韧性值在 6~7MPa·m^{1/2} 之间，烧结合金的韧性值较低；而且随着烧结合金中脆性相 Nb₅Si₃ 含量由 10%增大到 50%，合金的断裂韧性值下降并不明显。这可能是由于烧结合金中存在的残余应力影响了合金的断裂韧性值，还需要进一步实验确定其原因。可通过对放电烧结后的合金进行去应力退火再进行断裂韧性测试。

表 3. 烧结合金的显微硬度值和断裂韧性值

Table3. The hardness (H_v) and fracture toughness (K_{IC}) of the SPS alloys: (a) 90:10, (b) 70:30, (c) 50:50

Sample	a	b	c
Hardness (H_v)	386.4±8.8	566.8±9.8	879.6±10.4
Fracture toughness (K_{IC})/MPa·m ^{1/2}	6.9±0.2	6.5±0.1	6.2±0.1

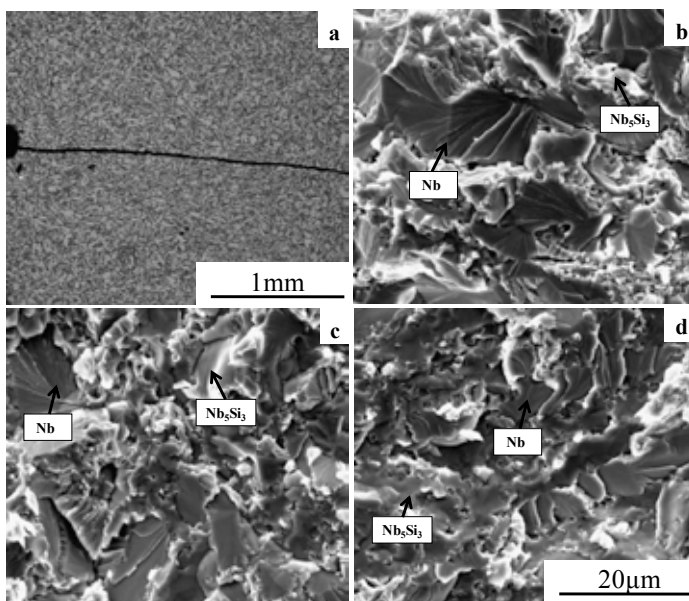


图 5 烧结合金的三点弯曲试验后裂纹走向及断口形貌

Fig.5 Fracture surfaces and crack paths of the SPS alloys subjected to bending: (a) 70:30, (b) 90:10, (c) 70:30, (d) 50:50

图 5 为放电等离子烧结 Nb/Nb₅Si₃ 两相合金三点弯曲试验后裂纹走向及断口形貌。由图 5(a) 可知，Nb/Nb₅Si₃ 相配比为 70:30 的烧结合金裂纹扩展较平直，而且并没有发现明显的弯折和分叉机制。其他 2 种相配比的烧结合金也具有类似的裂纹扩展形貌。由图 5(b)、(c)和(d)可知，3 种配比放电等离子烧结合金的断口形貌中 Nb₅Si₃ 的断面较为光滑平整，为典型的脆性断裂，Nb 的断面呈现出河流花样，是典型的解理断裂。逆着河流花样的方向看，可以发现裂纹主要起源于 Nb/Nb 或 Nb/Nb₅Si₃ 的界面上。

4. 结论

1. 球磨混合后的 Nb/Nb₅Si₃ 混合粉末由尺寸较大的片状 Nb 和尺寸较小的颗粒状 Nb₅Si₃ 组成且片状的 Nb 和颗粒状的 Nb₅Si₃ 分布比较均匀。
2. 放电等离子烧结后的 Nb/Nb₅Si₃ 合金组织由 Nb 和 Nb₅Si₃ 两相组成，且随着 Nb₅Si₃ 配比量的

增多, Nb₅Si₃ 相由断断续续的网状分布逐渐转变为连续分布, Nb 相由大块状变为细条状分布。3 种配比烧结合金组织中 Nb 和 Nb₅Si₃ 两相的体积分数比符合原始配比, Nb 和 Nb₅Si₃ 两相的比例得到了精确地控制。

3. 放电等离子烧结合金的气孔率极小, 烧结合金的致密度非常高。烧结合金的密度值随着 Nb₅Si₃ 配比量的增加而变小, 合金密度值范围处在 7.16~8.56g/cm³ 之间。
4. 随着烧结合金中 Nb₅Si₃ 配比量的增加, 合金的显微硬度值增大, 断裂韧性值小幅减小。烧结合金中 Nb/Nb₅Si₃ 配比为 50:50 合金的硬度值最大, 为 Hv879.6, 而配比为 90:10 合金的断裂韧性值最高, 为 6.9MPa·m^{1/2}。合金中 Nb₅Si₃ 相为脆性断裂, Nb 相为解理断裂, 裂纹主要起源于 Nb/Nb 或 Nb/Nb₅Si₃ 的界面上。

致谢

本文受到了国家自然科学基金(项目号 51071009)和航空基金(2010ZF51071)的大力支持, 在此表示由衷地感谢。

参考文献

- [1] Bewlay BP, Jackson MR, Zhao JC, et al. A review of very-high temperature Nb-silicide-based composites. *Metallurgical and Materials Transactions A* 2003;**34**(10):2043-2052.
- [2] Subramanian PR, Parthasarathy TA, Mendiratta MG, et al. Compressive creep behavior of Nb₅Si₃. *Scripta Metallurgica et Materialia* 1995;**32**(8):1227-1232.
- [3] Bewlay BP, Jackson MR, Subramanian PR. Processing high-temperature refractory-metal silicide in-situ composites. *JOM* 1999;**51**(4):32-36.
- [4] Bewlay BP, Lewandowski JJ, Jackson MR. Refractory metal-intermetallic in-situ composites for aircraft engines. *JOM* 1997;**49**(8):44-45,67.
- [5] Sha JB, Hirai H, Tabaru T, et al. Toughness and strength characteristics of Nb-W-Si ternary alloys prepared by arc melting. *Metall Mater Trans A* 2003;**34**(1):2861.
- [6] Yang CY, Chen Y, Sha JB. Effect of Cr additions on microstructures and mechanical properties of an Nb-16Si-22Ti-2Al-2Hf alloy at room and high temperatures. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica* 2010;**31**(9):1892-1899.
- [7] Sha JB, Hirai H, Tabaru T, et al. High-temperature strength and room-temperature toughness of Nb-W-Si-B alloys prepared by arc-melting. *Materials Science and Engineering A* 2004;**364**:151-158.
- [8] Sha JB, Hirai H, Tabaru T, et al. Mechanical properties of as-cast and directionally solidified Nb-Mo-W-Ti-Si in-situ composites at high temperatures. *Metall Mater Trans A* 2003;**34**(1):85-94.
- [9] Geng J, Panos T, Shao GS. A study of effect of Hf and Sn addition on the microstructure of Nb_{ss}/Nb₅Si₃ based in situ composites. *Intermetallics* 2007;**15**:69-76.
- [10] Song LG, Qu SY, Song JX, et al. Effect of heat treatment at 1250℃ on microstructure of Nb-16Si-24Ti-6Cr-6Al-2Hf alloy. *Journal of Materials Engineering* 2005;**12**:30.
- [11] Chen Z, Yan YW. Synthesis and formation mechanism of Nb/Nb₅Si₃ in-situ composites by spark plasma sintering. *Rare Metal Materials and Engineering* 2006;**35**(3):484-487.
- [12] Mamoru Omori. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS). *Materials Science and Engineering A* 2000;**287**:183-188.
- [13] Ma Q, Kang MK. New advance in high-temperature structural silicides research. *Journal of Materials Engineering* 1997;**7**:3-6.
- [14] Bewlay BP, Lipsitt HA, et al. Solidification processing of high temperature intermetallic eutectic-based alloys. *Materials Science and Engineering A* 1995;**192/193**:534-543.